

**PRODUCTION OF CATALYST COMPONENT FOR POLYMERIZING OLEFIN**

**Patent number:** JP61296006  
**Publication date:** 1986-12-26  
**Inventor:** TERANO MINORU; KATAOKA TAKUO; HOSAKA MOTOKI  
**Applicant:** TOHO TITANIUM CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** *C08F4/64; C08F4/658; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/64; C08F10/00*  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19850135994 19850624  
**Priority number(s):** JP19850135994 19850624

**Report a data error here**

**Abstract of JP61296006**

**PURPOSE:**To obtain a catalyst component for polymerizing olefins, by bringing a solid composition prepared by pulverizing a magnesium compound, a reaction product of an electron donative substance with a titanium halide and an organosilicon compound at a low temperature further into contact with a titanium halide compound. **CONSTITUTION:**A solid composition obtained by pulverizing (A) a magnesium compound, e.g. MgCl<sub>2</sub> or MgF<sub>2</sub>, (B) an electron donative substance, e.g. an aromatic dicarboxylic acid diester, and a titanium halide expressed by the formula TiX<sub>4</sub> (X is halogen element), e.g. TiCl<sub>4</sub> or TiBr<sub>4</sub>, and (C) an organosilicon compound having Si-O bonds, e.g. phenyltriethoxysilane, preferably at a temperature as low as ≤5 deg.C is further brought into contact with a titanium halide to give the aimed catalyst component. **EFFECT:**The catalyst component is capable of acting with a high activity when used for polymerizing olefins to give stereoregular polymers in high yield.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-296006

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月26日

C 08 F 10/00  
4/64

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン類重合用触媒成分の製造方法

⑯ 特 願 昭60-135994

⑰ 出 願 昭60(1985)6月24日

⑱ 発 明 者	寺 野 稔	茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-103
⑱ 発 明 者	片 岡 拓 雄	神奈川県高座郡寒川町倉見673-3
⑱ 発 明 者	保 坂 元 基	神奈川県高座郡寒川町宮山144
⑰ 出 願 人	東邦テクニウム株式会 社	東京都港区虎ノ門1丁目26番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィン類重合用触媒成分の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) (a)マグネシウム化合物、(b)電子供与性物質と一般式  $TiX_4$  (式中Xはハロゲン元素である。)で表わされるチタンハロゲン化物との反応生成物および(c)  $Si-O$  結合を持つ有機ケイ素化合物を低温で粉砕して得られた固体組成物を、更にチタンハロゲン化物と接触させることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はオレフィン類の重合に供した際、高活性に作用し、しかも立体規則性重合体を高収率で得ることのできる触媒成分の製造方法に係り更に詳しくは、マグネシウム化合物、電子供与性物質とチタンハロゲン化物との反応生成物および  $Si-O$  結合を持つ有機ケイ素化合物を低

温で粉砕して得られた固体組成物を更にチタンハロゲン化物と接触させることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分の製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

従来、オレフィン類重合用触媒成分としては固体のチタンハロゲン化物が周知であり、広く用いられているが、触媒成分、および触媒成分中のチタン当りの重合体の収量(以下単に触媒成分および触媒成分中のチタン当りの重合活性という。)が低いため、触媒残渣を除去するための所謂脱灰工程が不可避であつた。この脱灰工程は多量のアルコールまたはキレート剤を使用するために、それ等の回収装置または再生装置が必要不可欠であり、資源、エネルギー、その他付随する問題が多く、当業者にとつて早急に解決を望まれる重要な課題であつた。この煩雑な脱灰工程を省くため触媒成分、とりわけ触媒成分中のチタン当りの重合活性を高めるべく数多くの研究がなされ、提案されている。

(1)

(2)

特に最近の傾向として活性成分であるチタンハロゲン化物等の遷移金属化合物を、塩化マグネシウム等の担体物質に担持させ、オレフィン類の重合に供した際に、触媒成分中のチタン当りの重合活性を飛躍的に高めたという提案が数多く見かけられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来提案されている方法においては、塩化マグネシウムをアルコールに溶解させるなどそれぞれ非常に煩雑な工程を必要とし、簡単な手法をもつて立体規則性重合体の収率をも高度に維持しつつ触媒成分当りの重合活性を高めたい例は見出し得ない。

本発明者等は、斯かる従来技術に残された課題を解決すべく鋭意研究の結果本発明に達し茲に提案するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明の特徴とするところは、(a) マグネシウム化合物、(b) 電子供与性物質と一般式  $TiX_4$  (式中Xはハロゲン元素である。) で表

(3)

有機ケイ素化合物としてはフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、エチルトリプロポキシシランなどのフェニルアルコキシシラン類またはアルキルアルコキシシラン類などがあげられる。

本発明において生成された固体組成物とチタンハロゲン化物との接触後、更にチタンハロゲン化物と接触させたり、あるいはまたローヘブタン等の有機溶媒で洗浄することにより、本発明の効果をより高めることも可能である。

これ等各成分の使用割合は生成される触媒成分の性能に悪影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定するものではないが、通常マグネシウム化合物1gに対して電子供与性物質

(5)

とされるチタンハロゲン化物との反応生成物および(c) 81-0 結合を持つ有機ケイ素化合物を低圧で粉砕して得られた固体組成物を更にチタンハロゲン化物と接触させてオレフィン類の重合用触媒成分として用いるところにある。

本発明において用いられるマグネシウム化合物としては非化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム等があげられるが、中でも塩化マグネシウムが好ましい。

本発明において用いられる電子供与性物質としては、芳香族カルボン酸エステル類が好ましく、特に芳香族ジカルボン酸ジエステル類が好ましい。

本発明において用いられる一般式  $TiX_4$  (式中Xはハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化物としては  $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$  等があげられるが中でも  $TiCl_4$  が好ましい。

本発明において用いられる 81-0 結合を持つ

(4)

とチタンハロゲン化物との反応生成物は 0.01 ~ 2g の割合で用いられる。

この際用いられる電子供与性物質とチタンハロゲン化物との反応生成物は適当な溶媒中で両者を反応させた後、生成した固体分を洗浄し、乾燥して得られる。

本発明において使用される 81-0 結合を持つ有機ケイ素化合物はマグネシウム化合物1gに対して 0.01 ~ 1g の割合で用いられる。

本発明におけるマグネシウム化合物と電子供与性物質とチタンハロゲン化物との反応生成物および 81-0 結合を持つ有機ケイ素化合物の粉砕は、通常機械的手段によつて行なわれるが、一般にボールミル、振動ミル、塔式摩砕機、衝撃粉砕機等が用いられる。粉砕時間は用いられる装置の性能に応じて異なることは勿論であるが通常 1 ~ 500 時間の範囲である。また粉砕温度は 10℃以下、好ましくは 5℃以下の低温であればよい。

チタンハロゲン化物と前記固体組成物との接

(6)

触は、種々の方法を用いて行ない得るが、例えば攪拌機を具備した容器中で通常室温ないし用いられるチタンハロゲン化物の沸点までの温度範囲で行なわれる。接触時間は固体組成物と、チタンハロゲン化物とが十分に接触し得る範囲であれば任意であるが、通常10分ないし100時間の範囲で行なわれる。

この際、チタンハロゲン化物との接触をくり返し行なうことやn-ヘプタン等の有機溶媒を用いて洗浄することも可能である。

本発明におけるこれ等一連の操作は酸素、水分等の不存在下に行なわれることが好ましい。

以上の如くして製造された触媒成分は有機アルミニウム化合物と組合せてオレフィン類重合用触媒を形成する。使用する有機アルミニウム化合物は触媒成分中のチタン原子のモル当りモル比で1~1000の範囲で用いられる。また重合に際して電子供与性物質などの第三成分を添加使用することも妨げない。

重合は有機溶媒の存在下でも、或いは不存在

(7)

してしまい、実質上共重合等に使用することは不可能であつたが、本発明によつて得られた触媒成分を用いた場合、そのような現象が極めて低くおさえることができ、共重合にも十分使用することができる。

#### 〔実施例〕

以下本発明を実施例により具体的に説明する。

##### 実施例1

#### 〔触媒成分の調製〕

塩化マグネシウム30g、n-ヘプタン中で $TiCl_4$ とプロピルフラートを反応し、洗浄した後乾燥して得られた $TiCl_4$ ・ジプロピルフラート錯体16gおよびフェニルトリエチンシラン30gを窒素ガス雰囲気下で25mmφのステンレスボールを全容積の4/5充填した容量1.0Lの振動ミルポットに装入し、振動数1450 v.p.m、振巾3.5mmで一10℃において20時間の粉碎処理を行なつた。

窒素ガスで充分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコに $TiCl_4$  200

(9)

下でも行なうことができる。またオレフィン単量体は気体および液体どちらの状態でも用いることができる。重合温度は200℃以下好ましくは100℃以下であり、重合圧力は100kg/cm<sup>2</sup>・g以下、好ましくは50kg/cm<sup>2</sup>・g以下である。

本発明により製造された触媒成分を用いて単独重合または共重合されるオレフィン類はエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等である。

#### 〔発明の効果〕

本発明によつて得られた触媒成分を用いてオレフィン類の重合を行なつた場合、高活性であるがゆえに生成重合体中の触媒残渣を極めて低くおさえることができ、従つて生成重合体に関与する塩素の影響を低減することができる。更に立体規則性重合体の収率においても極めて優れた効果を示している。

また、従来知られている高活性担持型触媒においては重合の進行につれて活性が大きく低下

(8)

と前記粉碎処理によつて得た固体組成物80gを装入し、110℃で2時間の攪拌反応を行なつた。反応終了後静置してデカンテーションにより上澄液を除去し、新たに $TiCl_4$  200mlを加え110℃で2時間反応させた。次いでn-ヘプタン200mlによる洗浄を繰返し行ない、洗浄液中に塩素が検出されなくなつた時点をもつて洗浄終了とみなし触媒成分とした。なお、この際該触媒成分中の固液を分離して固体分中のチタン含有率を測定したところ、25.6重量%であつた。

#### 〔重合〕

窒素ガスで完全に置換された内容積1.5Lの攪拌装置付オートクレーブに、n-ヘプタン700mlを装入し、窒素ガス雰囲気を保ちつつトリエチルアルミニウム300mg、フェニルトリエチンシラン62.7mgおよび前記触媒成分をチタン原子として0.62mg装入した。その後水素ガス80mlを装入し70℃に昇温してプロピレンガスを導入しつつ4kg/cm<sup>2</sup>・gの圧力を

00

維持して2時間の重合を行なった。

重合終了後得られた固体重合体を分別し、80℃に加熱して減圧乾燥し、251gの重合体を得た。一方母液を凝縮して24gの重合体を得た。また、該固体重合体のMIは4.8であつた。

#### 実施例2

重合時間を3時間にした以外は実施例1と同様にして実験を行なったところ、343gの固体重合体を得られた。該固体重合体のMIは4.6、また、母液を凝縮して得られた重合体は46gであつた。

#### 実施例3

$TiCl_4$ ・ジプロピルフタレート錯体の代りに $TiCl_4$ ・ジブチルフタレート錯体を168g使用して実施例1と同様にして実験を行なった。なお、この際の固体成分中のチタン含有率は2.66重量%であつた。重合終了後得られた固体重合体は260g、母液を凝縮して得られた重合体は27gであつた。また、該固体重合体のMIは4.8であつた。

01

#### 実施例4

$TiCl_4$ との反応温度を100℃とした以外は実施例1と同様にして実験を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は270重量%であつた。

重合に際してはフェニルトリエトキシシランを52.5g使用した以外は実施例1と同様にして実験を行なった。得られた固体重合体は257g、母液を凝縮して得られた重合体は32gであつた。また、該固体重合体のMIは4.3であつた。

#### 実施例5

粉砕を0℃で30時間行なった以外は実施例1と同様にして実験を行なった。なお、この際の固体分中のチタン含有率は241重量%であつた。

重合終了後、得られた固体重合体は246g、母液を凝縮して得られた重合体は26gであつた。また、該固体重合体のMIは4.9であつた。

特許出願人 東邦チタニウム株式会社

02